



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **154957** (13) **U**
(51) МПК
C04B 35/10 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2022 04810	(72) Винахідник(и): Нерубацький Володимир Павлович (UA), Геворкян Едвін Спартакович (UA), Ловська Альона Олександрівна (UA), Комарова Ганна Леонідівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 19.12.2022	(73) Володілець (володільці): УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ, площа Фейєрбаха, 7, м. Харків-50, 61050 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 11.01.2024	(74) Представник: Панченко Сергій Володимирович
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 10.01.2024, Бюл.№ 2	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ, СУБМІКРОННИХ ПОРОШКІВ SiO₂, НАНОПОРОШКІВ ZrO₂ З ПІДВИЩЕНИМИ МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

(57) Реферат:

Спосіб отримання композиційного матеріалу на основі оксиду алюмінію, субмікронних порошків SiO₂, нанопорошків ZrO₂ з підвищеними механічними властивостями включає термообробку суміші, деагломерацію, компактування зразків і спікання. У планетарному млині змішують в полівініловому спирті протягом 8 годин наступний склад компонентів суміші зі співвідношенням: 50-60 мас. % оксиду алюмінію Al₂O₃ (корунд) з розміром зерен 3-5 мкм, 15-25 мас. % оксиду кремнію SiO₂ з розміром зерен 0,1-0,3 мкм та решти 25-35 мас. % нанопорошку оксиду цирконію ZrO₂, частково стабілізованого оксидом ітрію 5 мас. %, з розміром зерен 30...50 нм, з наступною термообробкою за температури 900-1000 °С. При цьому композиційну шихту ущільнюють гарячим пресуванням з прямим пропусканням електричного струму величиною 5000 А при тиску 40 МПа, а сушіння суміші проводять в повітряному середовищі сушильної шафи за температури 200-250 °С. Гаряче пресування проводять за температури 1550-1650 °С у вакуумі, з витримкою при кінцевій температурі протягом 5 хв.

UA 154957 U

UA 154957 U

Корисна модель належить до керамічного матеріалознавства, зокрема стосується отримання композиційного керамічного матеріалу конструкційного призначення на основі оксидних з'єднань, що характеризується високими значеннями міцності, тріщиностійкості та модуля пружності, та може бути використана для виготовлення високоміцних виробів, зокрема

5 ендопротезів суглобів в медичній галузі.

Оксидні монофазні кераміки та композити на основі корунду ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) і твердих розчинів тетрагональної модифікації діоксиду цирконію T-ZrO_2 (TZP) належать до класу біоінертних матеріалів і знаходять застосування як імплантати при хірургічному лікуванні травм та захворювань хребта. Матеріали, що використовуються для виготовлення ендопротезів суглобів,

10 повинні мати величину щільності нижче 5 г/см^3 , високі параметри міцності, особливо високу стійкість до крихкого руйнування, тріщиностійкість, яка характеризується критичним коефіцієнтом інтенсивності напруг [1] Филиппенко В.А., Танькут А.В. Эволюция проблемы эндопротезирования суставов. Международный медицинский журнал. - 2009. - № 1. - С. 70-74; 2) Chevalier J., Taddei P., Gremillard L., Deville S., Fantozzi G. et al. Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications. J. of Mat. Behavior of Biomedical

15 Mat. - 2011. - Vol. 4. - P. 303-314; 3) De Aza A.H., Chevalier J., Fantozzi G., Schehl M., Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. Biomaterials. - 2002. - Vol. 23(3). - P. 937-945].

Відомий матеріал на основі оксиду алюмінію та діоксиду цирконію, частково стабілізованого ітрієм [Савченко Н.Л. та ін. Структура, фазовий склад та механічні властивості композитів на основі $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Перспективні матеріали. - 2009. - Спец. вип. № 7. - С. 267-272]. У композиті, який має матрицю Y-TZP, шляхом низькотемпературного відпалу та подальшого спікання оксид алюмінію частково сформований у вигляді волокон корунду, які забезпечують зміцнення матеріалу. Недоліком даного матеріалу є невисоке значення міцності (межа міцності при згині складає 600 МПа) і висока відносна щільність матеріалу, що не дає можливості застосовувати матеріал як ендопротези суглобів.

Відомий композиційний керамічний матеріал, що включає матрицю діоксиду цирконію, а як зміцнювач - армуючі частинки, отримані плазмохімічним методом [Патент РФ № 2341494, С04В 35/488, опубл. 20.12.2008]. Матеріал має високі властивості міцності (міцність при згинанні складає 1100 МПа і тріщиностійкість $K_{1c}=10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при максимальному вмісті Al_2O_3 20 мас. %. Недоліком даного матеріалу є нестабільний хімічний склад, високий вміст неконтрольованих домішок, що привносяться в результаті отримання плазмохімічним методом армуючих частинок, що не дає можливості застосовувати матеріал у медичних цілях.

Близьким до запропонованої корисної моделі за сукупністю суттєвих ознак є матеріал, представлений у публікації [Biomaterials Applications for Nanomedicine, Editor by Prof. R. Pignatello. 2011. Giulio Maccaro, Pierfrancesco Rossi Iommetti, Luca Raffaelli and Paolo Francesco Manicone. Alumina i Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices. - P. 299-308]. Відомий матеріал (ZPTA), отриманий на основі комерційних порошків оксиду алюмінію та тетрагонального діоксиду цирконію (Y-TZP), має матрицею оксид алюмінію, в якій є дисперсно-зміцнююча фаза у вигляді кристалітів голчастої форми, що відповідають сполуці $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Матеріал має міцність при згині $\sigma=1150 \text{ МПа}$ та модуль пружності $E=350 \text{ ГПа}$. Недоліком даного відомого матеріалу є невисока для подібного типу матеріалів тріщиностійкість $K_{1c}=8,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Як найближчий аналог було вибрано патент Німеччини № 4421861 "Високоміцний стійкий до зміни температури керамічний виріб з муллиту та спосіб його отримання", опублікований

45 20.12.1983. Спосіб його отримання передбачає одночасне зворотне осадження із суміші одномолярних розчинів оксихлориду цирконію, нітратів церію, алюмінію та кальцію розчином аміаку в присутності ізобутанолу прекурсорів нанопорошків, що мають хімічний склад (мол. %) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-61...65, ZrO}_2\text{-28...34, CeO}_2\text{-4...5, CaO - 1...2}$, термообробку за температури $1050\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$, деагломерацію, компактування зразків і спікання при кінцевій температурі $1600\text{-}1630 \text{ }^\circ\text{C}$, в процесі якого формується дисперсно-зміцнююча фаза гексаалюмінату кальцію-церію ($[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$) у вигляді довгопризматичних зерен. Властивості матеріалу такі: щільність $4,58\text{-}4,62 \text{ г/см}^3$; міцність при статичному вигині $900\text{-}1000 \text{ МПа}$, тріщиностійкість $10,5\text{-}11,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, мікротвердість $12\text{-}12,5 \text{ ГПа}$, модуль пружності $322\text{-}324 \text{ ГПа}$.

Недоліком даного способу є нестабільність осаджених із суміші одномолярних розчинів оксихлориду цирконію, нітратів церію, алюмінію і кальцію розчином аміаку в присутності ізобутанолу прекурсорів нанопорошків, внаслідок цього неоднорідність властивостей матеріалу, а також відносно невисокий модуль пружності та не досить висока міцність при статичному згині.

В основу корисної моделі поставлена задача отримання високоякісного композиційного керамічного матеріалу на основі оксиду алюмінію, субмікронних порошків SiO_2 , нанопорошків ZrO_2 з підвищеними стійкістю до крихкого руйнування, тріщиностійкістю та модулем пружності.

5 Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання композиційного матеріалу, який включає термообробку суміші, деагломерацію, компактування зразків і спікання, згідно з корисною моделлю, у планетарному млині змішують в полівінілому спирті протягом 8 годин наступний склад компонентів суміші з співвідношенням: 50-60 мас. % оксиду алюмінію Al_2O_3 (корунд) з розміром зерен 3-5 мкм, 15-25 мас. % оксиду кремнію SiO_2 з розміром зерен 0,1-0,3 мкм, та решти 25-35 мас. % нанопорошку оксиду цирконію ZrO_2 , частково стабілізованого оксидом ітрію 5 мас. %, з розміром зерен 30-50 нм, з наступною термообробкою за температури 10 900-1000 °С, причому композиційну шихту ущільнюють гарячим пресуванням з прямим пропусканням електричного струму величиною 5000 А при тиску 40 МПа, а сушіння суміші проводять в повітряному середовищі сушильної шафи за температури 200-250 °С, гаряче пресування проводять за температури 1550-1650 °С у вакуумі, з витримкою при кінцевій 15 температурі протягом 5 хв.

Спосіб отримання композиційного матеріалу на основі оксиду алюмінію, субмікронних порошків SiO_2 , нанопорошків ZrO_2 з підвищеними механічними властивостями включає змішування суміші в полівінілому спирті протягом 8 годин у планетарному млині, термообробку за температури 20 900-1000 °С з метою деагломерації порошків. Композиційну шихту ущільнюють гарячим пресуванням з прямим пропусканням електричного струму величиною 5000 А при тиску 40 МПа. Сушіння суміші проводять в повітряному середовищі сушильної шафи за температури 200-250 °С. Гаряче пресування проводять за температури 1550-1650 °С у вакуумі, з витримкою при кінцевій температурі протягом 5 хв.

Властивості матеріалу такі:
 25 щільність - 4,1-4,6 г/см³;
 міцність при статичному згині - 1100-1300 МПа;
 тріщиностійкість - 12-14 МПа·м^{1/2};
 мікротвердість - 19-20 ГПа;
 модуль пружності - 480-520 ГПа.

30 Приклад. Суміш 60 мас. % оксиду алюмінію Al_2O_3 (корунд) з розміром зерен 3-5 мкм, 15 мас. % оксиду кремнію SiO_2 з розміром зерен 0,1-0,3 мкм, 25 мас. % тетрагонального нанопорошку оксиду цирконію ZrO_2 , частково стабілізованого оксидом ітрію 5 мас. %, з розміром зерен 30...50 нм змішується у планетарному млині в полівінілому спирті протягом 8 годин. Далі висушується в повітряному середовищі сушильної шафи за температури 200 °С. Після цього 35 піддається відпалу за температури 1100 °С з метою деагломерації. Після деагломерації готова суміш засипається у графітову прес-форму і піддається гарячому пресуванню у вакуумі за температури 1600 °С. В результаті отриманий композиційний матеріал має такі характеристики:

щільність - 4,3 г/см³;
 40 міцність при статичному згині - 1200 МПа;
 тріщиностійкість - 13,5 МПа·м^{1/2};
 мікротвердість - 19,6 ГПа;
 модуль пружності - 495 ГПа.

45 Технічний результат, який досягається використанням корисної моделі, полягає у використанні нового композиційного керамічного матеріалу з високою стійкістю до крихкого руйнування, тріщиностійкістю та модулем пружності для виготовлення високоміцних виробів, зокрема ендопротезів суглобів в медичній галузі.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

50 Спосіб отримання композиційного матеріалу, який включає термообробку суміші, деагломерацію, компактування зразків і спікання, який **відрізняється** тим, що у планетарному млині змішують в полівінілому спирті протягом 8 годин наступний склад компонентів суміші зі співвідношенням: 50-60 мас. % оксиду алюмінію Al_2O_3 (корунд) з розміром зерен 3-5 мкм, 15-25 мас. % оксиду кремнію SiO_2 з розміром зерен 0,1-0,3 мкм та решти 25-35 мас. % нанопорошку оксиду цирконію ZrO_2 , частково стабілізованого оксидом ітрію 5 мас. %, з розміром зерен 30-50 55 нм, з наступною термообробкою за температури 900-1000 °С, причому композиційну шихту ущільнюють гарячим пресуванням з прямим пропусканням електричного струму величиною 5000 А при тиску 40 МПа, а сушіння суміші проводять в повітряному середовищі сушильної шафи за температури 200-250 °С, гаряче пресування проводять за температури 1550-1650 °С у 60 вакуумі, з витримкою при кінцевій температурі протягом 5 хв.

